

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 2 月 20 日 (20.02.2003)

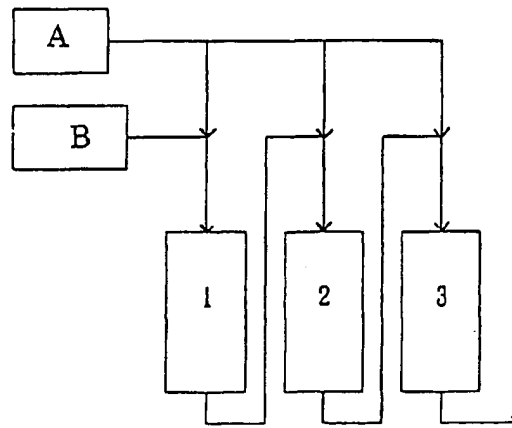
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/014049 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 37/20, 39/16, B01J 31/02 (SARUWATARI, Tetsuya) [JP/JP]; 〒745-8691 山口県徳山市 新宮町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP). 岩原 昌宏 (IWAHARA, Masahiro) [JP/JP]; 〒745-8691 山口県徳山市 新宮町 1 番 1 号 Yamaguchi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/07924
- (22) 国際出願日: 2002 年 8 月 2 日 (02.08.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-237889 2001 年 8 月 6 日 (06.08.2001) JP
- (74) 代理人: 片岡 誠 (KATAOKA, Makoto); 〒299-0107 千葉県市原市 姉崎海岸 2 4 番地 4 出光興産株式会社知的財産センター Chiba (JP).
- (81) 指定国 (国内): BR, CN, ID, IN, KR, SG, US, ZA.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都 墨田区 横網一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 猿渡 鉄也
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING BISPHENOL-A

(54) 発明の名称: ビスフェノール A の製造方法



(57) Abstract: A method for producing bisphenol-A through the continuous feed of phenol and acetone to a reaction unit having at least two reaction regions, wherein an acidic cation-exchange resin in which 15 to 50% of the acid points in the resin is neutralized with a sulfur-containing nitrogen compound is used as a catalyst, and an acetone having a methanol content of 3,000 ppm or less is dividedly fed to the at least two reaction regions. The method allows the elongation of the life of an acidic cation exchange resin used as a catalyst.

[続葉有]



(57) 要約:

直列に接続された少なくとも二つの反応帯域を有する反応装置にフェノールとアセトンとを連続的に供給してビスフェノールAを製造する方法において、触媒として酸点の15～50%が含硫黄窒素化合物で部分的に中和された酸性陽イオン交換樹脂を用い、かつ、メタノール濃度が3,000ppm以下のアセトンを少なくとも二つの反応帯域に分割して供給するビスフェノールAの製造方法である。触媒として使用する酸性陽イオン交換樹脂の寿命の延長が可能なビスフェノールAの製造方法を提供する。

明 細 書

ビスフェノール A の製造方法

技術分野

本発明は、触媒として使用する酸性陽イオン交換樹脂の寿命の延長が可能なビスフェノール A の製造方法に関する。ビスフェノール A はポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリアリレート樹脂等の原料として有用である。

背景技術

ビスフェノール A [2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン] は、ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などのエンジニアリングプラスチック、あるいはエポキシ樹脂などの原料として重要な化合物であることが知られており、近年その需要はますます増大する傾向にある。

このビスフェノール A は、酸性陽イオン交換樹脂触媒及び、必要によりアルキルメルカプタンなどの硫黄化合物の助触媒の存在下、アセトンと過剰のフェノールとを縮合させることにより製造されることは知られている。酸性陽イオン交換樹脂触媒は経時的に劣化する。その主な劣化原因は原料由来の重質物であり、反応器の入り口側から劣化が始まる。その劣化速度は速いため、過剰な触媒を充填し長期の連続運転を行っている。触媒の劣化が始まると、生産量を維持する（フェノール転化率を維持する）ために、反応器に供給するアセトンを経時的に増やす必要がある。その際、反応器出口の未反応アセトンは蒸留塔で回収するため、増加できるアセトン量は蒸留塔の能力により制限される。即ち、蒸留塔の能力に限界がきた時点で新しい触媒に交換するわけである。したがって、反応条件を適正にコントロールしてアセトンを増やさないようにし、触媒をできるだけ長期間使用することは

製造コストの削減につながる。ところで、目的は異なるが反応条件の改良については、いくつかの公開された特許がある。例えば、特開昭 54-19952号公報、特許第2779952号公報、特開平11-246458号公報、米国特許第4400555号明細書には、反応器を直列に設置し、カルボニル化合物を各反応器に分割添加することが記載されているが、酸性陽イオン交換樹脂の寿命の延長に関しては改良の余地があった。

本発明は、上記観点からなされたもので、触媒として使用する酸性陽イオン交換樹脂の寿命の延長が可能なビスフェノールAの製造方法を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明者らは鋭意研究の結果、直列に接続された少なくとも二つの反応帯域を有する反応装置にフェノールとアセトンとを連続的に供給してビスフェノールAを製造する方法において、触媒として特定の部分的に中和された酸性陽イオン交換樹脂を用い、かつ、メタノール濃度が特定量のアセトンを少なくとも二つの反応帯域に分割して供給することにより高いフェノール転化率を維持できることを見出し、本発明を完成させたものである。

すなわち、本発明は、直列に接続された少なくとも二つの反応帯域を有する反応装置にフェノールとアセトンとを連続的に供給してビスフェノールAを製造する方法において、触媒として酸点の15～50%が含硫黄窒素化合物で部分的に中和された酸性陽イオン交換樹脂を用い、かつ、メタノール濃度が3,000ppm以下のアセトンを少なくとも二つの反応帯域に分割して供給することを特徴するビスフェノールAの製造方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の方法の反応工程におけるフロー図の一例である。A はアセトン、B はフェノール、1 は第一反応器、2 は第二反応器および 3 は第三反応器を表す。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明について詳細に説明する。

先ず、ビスフェノール A 製造方法の工程の概要について説明する。

工程 (1) (反応工程)

ビスフェノール A は、触媒として酸性陽イオン交換樹脂を、必要により助触媒としてアルキルメルカプタンを使用し、アセトンと過剰のフェノールとを反応させることにより製造される。触媒の酸性陽イオン交換樹脂としては、一般にスルホン酸型陽イオン交換樹脂が好適に用いられ、例えばスルホン化スチレン・ジビニルベンゼンコポリマー、スルホン化架橋スチレンポリマー、フェノールホルムアルデヒドースルホン酸樹脂、ベンゼンホルムアルデヒドースルホン酸樹脂などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

反応混合物中には、ビスフェノール A の他に、未反応フェノール、未反応アセトン、触媒、副生水、アルキルメルカプタン、及び有機硫黄化合物、着色物質等の副生物を含んでいる。

工程 (2) (副生水、未反応原料の回収工程)

次に、工程 (1) で得られた反応混合物は、減圧蒸留により、未反応アセトン、副生水及びアルキルメルカプタン等が塔頂より除去され、塔底よりビスフェノール A 及びフェノール等を含む液状混合物が得られる。その場合の減圧蒸留の条件は、圧力 7 ~ 80 kPa、温度 70 ~ 180℃ の範囲で実施され、この場合、未反応フェノールが共沸し、その一部は塔頂より系外へ除かれる。

工程（３）（ビスフェノールＡの濃縮工程）

反応混合物から上記のような物質を除いた塔底液については、フェノールは減圧蒸留により留去され、ビスフェノールＡは濃縮される。この濃縮残液が次の晶析原料となる。濃縮条件については特に制限はないが、通常温度１００～１７０℃、圧力５～６７ｋＰａの条件で行われる。温度が１００℃より低いと高真空が必要となり、１７０℃より高いと次の晶析工程で余分な除熱が必要となる。また、濃縮残液のビスフェノールＡの濃度は２０～５０質量％、好ましくは２０～４０質量％の範囲である。この濃度が２０質量％未満であるとビスフェノールＡの回収率が低く、５０質量％を超えると晶析後のスラリーの移送が困難となる。

工程（４）（晶析工程）

工程（３）で得られた濃縮残液は、４０～７０℃まで冷却され、ビスフェノールＡとフェノールとの付加物（以下、フェノールアダクトと略称する）が晶析し、スラリー状になる。冷却は、外部熱交換器や晶析機に加えられる水の蒸発による除熱によって行われる。次に、スラリー状の濃縮残液は、濾過、遠心分離等によりフェノールアダクトと反応副生物を含む晶析母液に分離される。この晶析母液は、直接又は一部反応器へリサイクルしたり、一部又は全部をアルカリ分解しフェノールとイソプロペニルフェノールとして回収する。また、一部又は全部を異性化して晶析原料にリサイクルすることもできる。

工程（５）（フェノールアダクトの加熱溶融工程）

工程（４）で得られたビスフェノールＡとフェノールとの１：１アダクトの結晶は１００～１６０℃で加熱溶融され、液状混合物になる。

工程（６）（ビスフェノールＡの回収工程）

工程（５）で得られた液状混合物から、減圧蒸留によってフェノー

ルを除去し、ビスフェノールAが回収される。減圧蒸留の条件は、圧力1～14kPa、温度150～190℃の範囲である。更に、スチームストリッピングにより残存するフェノールを除去する方法も知られている。

工程（7）（ビスフェノールAの造粒工程）

工程（6）で得られた熔融状態のビスフェノールAは、スプレードライヤー等の造粒装置により液滴にされ、冷却固化されて製品となる。液滴は、噴霧、散布等により作られ、窒素や空気等によって冷却される。

次に、本発明の方法について詳細に説明する。

本発明は、工程（1）において、直列に接続された少なくとも二つの反応帯域を有する反応装置にフェノールとアセトンとを連続的に供給してビスフェノールAを製造する方法において、触媒として酸点の15～50%が含硫黄窒素化合物で部分的に中和された酸性陽イオン交換樹脂を用い、かつ、メタノール濃度が3,000ppm以下のアセトンを少なくとも二つの反応帯域に分割して供給することの特徴する。

触媒として、含硫黄窒素化合物で酸点の15～50%が部分的に中和された酸性陽イオン交換樹脂が使用される。中和率が15%未満であると、触媒自体の耐メタノール性が損なわれ、アセトンを分割して供給する効果が薄れる。一方、中和率が50%を超えると、触媒の活性が急激に低下するため好ましくない。好ましくは、20～30%である。

中和に使用する含硫黄窒素化合物として、3-メルカプトメチルピリジン、3-メルカプトエチルピリジン、2-メルカプトエチルピリジン、4-メルカプトエチルピリジン等のピリジンアルカンチオール

類、前記のピリジナルカンチオール類とアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサノン等のケトンから得られるピリジナルカンチオアセタール類、2-メルカプトエチルアミン、3-メルカプトブチルアミン、3-n-プロピルアミノ-1-プロピルメルカプタン等のアミノアルカンチオール類、チアゾリジン、2,2-ジメチルチアゾリジン、シクロアルキルチアゾリジン等のチアゾリジン類を挙げることができ、なかでも、2,2-ジメチルチアゾリジン、2-メルカプトエチルアミンが好ましい。

また、アセトン中のメタノール濃度を3,000ppm以下にすることが必須である。3,000ppmを超えると、メタノールの影響が顕著に表れるため好ましくない。好ましくは、2,000ppm以下である。

反応温度については、60～100℃の範囲が好ましい。温度が60℃未満であると、フェノール相が固化することがあり、また、100℃を超えると、イオン交換樹脂の劣化が大きくなり好ましくない。さらに好ましくは65～95℃の範囲である。

フェノール/全アセトン（モル比）については、6～13の範囲が好ましい。6未満であると製品ビスフェノールAの色相が不安定になる場合があり、また、13を超えると反応速度が遅くなったり、フェノールの回収量が多くなり好ましくない。好ましくは8～12の範囲である。

各反応器におけるアセトンの供給量については、特に限定されないが、第一の反応器でアセトンの30～50%を供給し、第二以降の反応器に残りのアセトンを等分に分割して供給すればよい。3段の反応器を採用する場合のフロー図を図1に示す。

なお、各反応器における液時空間速度（LHSV）は0.2～30

Hr^{-1} の範囲が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 6 \text{Hr}^{-1}$ の範囲である。

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら制限されるものではない。

〔実施例 1〕

3塔のステンレスカラムに2, 2-ジメチルチアゾリジンで酸点の20%を中和した酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学社製、ダイヤイオンSK104）各69ccを水膨潤して充填し、反応温度75℃で、フェノールを277cc/hr、アセトン各塔入口からそれぞれ8cc/hr供給した。フェノール/全アセトン（モル比）は10であった。また、使用したアセトン中のメタノール濃度は1,000ppmであった。反応開始初期の3塔目出口のフェノール転化率は14.0%、500時間経過後は12.8%であった。

〔比較例 1〕

実施例1において、アセトンを一括して1塔目から24cc/hr供給したこと以外は同様な方法で反応を行った。反応開始初期の3塔目出口のフェノール転化率は14.0%、500時間経過後は12.0%であった。これは、実施例1の12.8%に比べて十分に有意差があるものである。

〔比較例 2〕

実施例1において、触媒としてイオン交換樹脂の中和率10%のものを使用したこと以外は同様な方法で反応を行った。反応開始初期の3塔目出口のフェノール転化率は14.0%、500時間経過後は11.2%であった。

〔比較例 3〕

実施例1において、アセトンとしてメタノール濃度5,000ppm

mのものを使用したこと以外は同様な方法で反応を行った。反応開始初期の3塔目出口のフェノール転化率は14.0%、500時間経過後は11.8%であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、直列に接続された少なくとも二つの反応帯域を有する反応装置にフェノールとアセトンとを連続的に供給してビスフェノールAを製造する方法において、触媒として酸点の15～50%が含硫黄窒素化合物で部分的に中和された酸性陽イオン交換樹脂を用い、かつ、メタノール濃度が3,000ppm以下のアセトンを少なくとも二つの反応帯域に分割して供給することにより、触媒として使用する酸性陽イオン交換樹脂の寿命の延長が可能なビスフェノールAの製造方法を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 直列に接続された少なくとも二つの反応帯域を有する反応装置にフェノールとアセトンとを連続的に供給してビスフェノールAを製造する方法において、触媒として酸点の15～50%が含硫黄窒素化合物で部分的に中和された酸性陽イオン交換樹脂を用い、かつ、メタノール濃度が3,000ppm以下のアセトンを少なくとも二つの反応帯域に分割して供給することを特徴とするビスフェノールAの製造方法。

2. フェノール/全アセトン（モル比）が6～13である請求項1記載のビスフェノールAの製造方法。

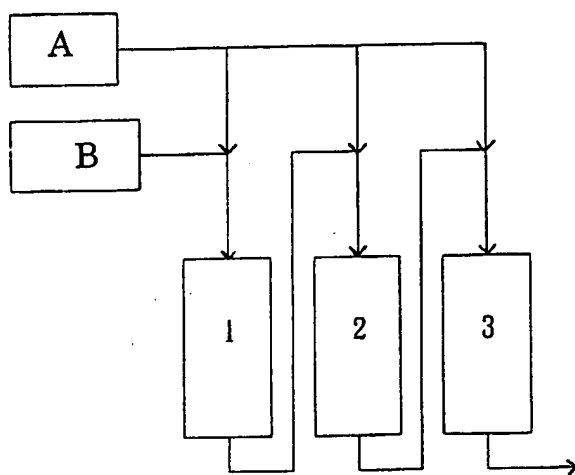
3. 含硫黄窒素化合物がピリジナルカンチオール類、ピリジルアルカンチオアセタール類、アミノアルカンチオール類およびチアゾリジン類から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載のビスフェノールAの製造方法。

4. 反応温度が60～100℃の範囲である請求項1記載のビスフェノールAの製造方法。

5. 第一の反応帯域に全体の供給アセトンの30～50%を供給する請求項1記載のビスフェノールAの製造方法。

6. 各反応帯域における液時空間速度（LHSV）が0.2～30 hr^{-1} の範囲である請求項1記載のビスフェノールAの製造方法。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C37/20, C07C39/16, B01J31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C37/20, C07C39/16, B01J31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4308404 A (Shell Oil Co.), 29 December, 1981 (29.12.81), & JP 54-19951 A & GB 1578225 A & FR 2397383 A1 & DE 2830174 A1 & NL 7807405 A	1-6
A	JP 8-40961 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 13 February, 1996 (13.02.96), (Family: none)	1-6
A	JP 11-246458 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 September, 1999 (14.09.99), (Family: none)	1-6
A	JP 6-92889 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 05 April, 1994 (05.04.94), (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 October, 2002 (21.10.02)Date of mailing of the international search report
12 November, 2002 (12.11.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C37/20、C07C39/16、B01J31/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C37/20、C07C39/16、B01J31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 4308404 A (Shell Oil Company) 1981. 12. 29 & JP 54-19951 A & GB 1578225 A & FR 2397383 A1 & DE 2830174 A1 & NL 7807405 A	1-6
A	JP 8-40961 A (新日鐵化学株式会社) 1996. 02. 13 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 11-246458 A (三菱化学株式会社) 1999. 09. 14 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 10. 02

国際調査報告の発送日

12.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤森 知郎

4H

9357

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)